

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06072922 A**(43) Date of publication of application: **15 . 03 . 94**

(51) Int. Cl

**C07C 27/26**  
**C07C 27/02**  
**C07C 31/20**  
**C07C 63/26**  
**C08L 67/00**

(21) Application number: **04227631**(22) Date of filing: **26 . 08 . 92**(71) Applicant: **TOYOBO CO LTD**(72) Inventor: **KAMATANI HIROYOSHI**  
**YOSHIDA FUMIKAZU**

(54) **RECOVERY OF HIGH-PURITY RAW MATERIAL**  
**MONOMER FROM WASTE POLYETHYLENE**  
**TEREPHTHALATE @(3754/24)PET)**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To remove slight amount of colored impurities contained in a waste PET and recover the raw material monomers in a so high purity state as to be recyclable without further purification, in recovery of raw material monomers from a waste PET.

**CONSTITUTION:** In this method for recovering high-purity raw material monomers from a waste PET by hydrolyzing

the waste PET with water at a high temperature and under a high pressure and recovering the raw material monomers, the hydrolyzed product containing the raw material monomers are characteristically brought into contact with a hydrogenation catalyst so as to be hydrogenated. This method enables recovery of the raw material monomers capable of recycling to polymerization of the polyester without further purification from a waste PET favorable recycling of the waste PET, and resource saving and, therefore, contributes to environmental preservation.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-72922

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	27/26		8930-4H		
	27/02		8930-4H		
	31/20	A	6958-4H		
	63/26	L	8930-4H		
		Z	8930-4H		
審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号 特願平4-227631  
(22)出願日 平成4年(1992)8月26日

(71)出願人 000003160  
東洋紡績株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
(72)発明者 鎌谷 博善  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内  
(72)発明者 吉田 文和  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内  
(74)代理人 弁理士 高島 一

(54)【発明の名称】 廃ポリエチレンテレフタレートから高純度の原料モノマーを回収する方法

(57)【要約】

【目的】 廃PET中から原料モノマーを回収するにあたり、廃PET中に含有される微量の着色性不純物を除去し、回収する原料モノマーをそのまま再使用できる高純度のものとして回収すること。

【構成】 廃PETを高圧、高温下で水で加水分解して原料モノマーを回収するにあたり、該原料モノマーを含有する加水分解生成物を水素添加触媒と接触させ、この加水分解生成物に水素を添加することを特徴とする廃PETから高純度の原料モノマーを回収する方法。

【効果】 廃PETからそのままポリエステル重合に使用できる原料モノマーが回収できるようになり、廃PETの良好なリサイクルが可能となり、省資源化が達成でき環境保全に貢献できるようになる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃ポリエチレンテレフタレートを高圧、高温度下に水で加水分解して原料モノマーを回収するにあたり、該原料モノマーを含有する加水分解生成物を水素添加触媒と接触させ、この加水分解生成物に水素を添加することを特徴とする廃ポリエチレンテレフタレートから高純度の原料モノマーを回収する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は廃ポリエチレンテレフタレート（以下、廃PETという）から原料モノマーを回収する方法、詳しく述べると廃PETの加水分解生成物からポリエステル繊維、フィルム、プラスチック等が製造できる高純度のテレフタル酸とエチレングリコールとを回収する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、廃PETから原料モノマーを回収する方法は、例えば特公平3-16328号公報により知られている。この方法は、廃ポリエチレンテレフタートを、高圧、高温度で脱色炭の存在下に水により加水分解し、加水分解生成物を高圧、高温度条件下にろ過し、ろ液を冷却することによりテレフタル酸を結晶化させ、この結晶をろ過または遠心分離により単離し、さらにこのテレフタル酸結晶を洗浄および乾燥し、一方、結晶単離後のろ液を蒸留してグリコールを得る工程からなる廃PETから純テレフタル酸およびグリコールを回収する方法が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、廃PET中には、重合工程もしくは成形工程あるいは加工工程で生成する着色不純物もしくは色を形成する不純物（以下、これらを着色性不純物と総称する）が微量含有されており、これら微量の着色性不純物を除去することは極めて困難である。したがって、廃PETから回収される原料モノマーを直接再使用して重合すると、得られるポリエステルは着色されることが避けられず、この結果、良好な色調をもつ繊維、フィルム又はプラスチックを得ることが困難となる問題がある。

【0004】本発明の目的は、廃PET中から原料モノマーを回収するにあたり、廃PET中に含有される微量の着色性不純物を除去することである。また、本発明の他の目的は、上記廃PET中から回収する原料モノマーを、そのまま再使用できる高純度のものとして回収することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記問題を解決するためテレフタル酸の精製技術に着目して研究した結果、微量の着色性不純物は、一般に不飽和結合を有し除去困難であるという知見を得た。さらに研究を重ねた結果、この不飽和結合に水素添加して飽和すること

によって上記着色性不純物を効率よく除去できる知見を得た。そこで、本発明者等は、廃PETを高圧高温度下に水で加水分解するとき、加水分解生成物に水素を添加することによって、上記着色性不純物の除去が効率的になされ、高純度の原料モノマーが回収できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明の廃PETから高純度の原料モノマーを回収する方法は、廃PETを高圧、高温度下に水で加水分解して原料モノマーを回収するにあたり、該原料モノマーを含有する加水分解生成物を水素添加触媒と接触させ、この加水分解生成物に水素を添加することを特徴とする。

【0007】以下、本発明の方法をより詳細に説明する。本発明は、前記の廃PETから原料モノマーを回収する方法において、廃PET中に含有される着色性不純物を除去する工程を加えて、そのまま再使用可能な高純度のテレフタル酸とエチレングリコールとを回収する方法である。

【0008】本発明では、まず、廃PETを、15気圧～160気圧の高圧および200℃～350℃、好ましくは250℃～300℃の高温度で加水分解を行う。ただし、その圧力は、加水分解を行う温度での水の蒸気圧により決まるものである。廃PETとしては、粒状、糸状あるいは取扱いに適した任意形状のものが使用可能である。この廃PETは、上記高められた温度において容易に加水分解され、水に溶解するようになる。この加水分解における水の量は、生成するテレフタル酸を上記加水分解条件下で溶解状態に保つのに十分な量とすることが必要で、例えばテレフタル酸を10～30重量%とする量を用いることが好ましい。なお、本発明ではそれより高い濃度にすることもできる。

【0009】本発明の方法は、上記加水分解のときに、加水分解生成物の水溶液を水素添加触媒に接触させ、上記加水分解生成物に水素を添加する水素添加反応工程を付加することを特徴とする。この水素添加反応は、加水分解反応と同時に、または、加水分解反応を行ったあとに行うようにする。

【0010】廃PETの加水分解生成物を水素と接触させる際の温度は、触媒の性質および使用量、水素分圧、攪拌条件、廃PET中に含まれる着色性不純物の種類および温度によって異なるが、通常は200～350℃、好ましくは250～300℃である。

【0011】この水素添加反応時間は、廃PET中に含有される着色性不純物の量や、水素添加触媒の種類、使用量などにより変動するが、加水分解反応と水素添加反応とを同時に行うときは、約5分～10時間、好ましくは10分～6時間、一方、加水分解反応を行ったあとに水素添加反応を行うときは、廃PETを加水分解したあと、5分～10時間、好ましくは10分～6時間が適当である。

【0012】本発明の方法において、上記水素添加反応時間を延長すると、水素添加の効果は増大するが、酷しすぎる水素添加を生ずるので好ましくない。

【0013】廃PET中に含まれている着色性不純物は、一般に340mμに吸収をもつ不飽和結合を有する化合物であり、これらの化合物は上記水素添加反応によって無色の生成物に変えられる。

【0014】本発明において消費される水素の量は、廃PET中に含まれる微量の着色性不純物の量に対応したわずかな量である。したがって、本発明の方法における水素分圧は、測定出来ない程の低い水素分圧（触媒の多孔質支持体上に吸着された水素）から静的バッチ方法に対する50kg/cm<sup>2</sup>程度までの範囲で変化することができ、好ましくは、1~30kg/cm<sup>2</sup>の範囲の任意の圧力に設定することができる。

【0015】本発明方法の実施は、従来から知られている回分式あるいは連続式のいずれの方法も採用される。反応器がヘッドスペースを有する場合には、反応器の圧力はヘッドスペース中で窒素および/または水蒸気のような不活性ガスとの混合物中のガス体水素により維持することができる。水素との混合物中の不活性ガスを使用しても、特に比較的低い水素分圧において反応器の水素分圧を調節するための有利な手段となり得る。この目的のために、不活性ガスは、反応器に導入される前に水素と混合しておくことが好ましい。

【0016】本発明で用いられる水素添加触媒としては、一般に有機化合物への水素添加または還元を用いられる重金属の触媒が好適に使用できる。例えばクロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、白金またはこれらの化合物である。これらの触媒は単品で使用する他に、活性炭、硅藻土、アルミナ、シリカなどの担体に保持させて使用してもよい。上記担体上に保持する触媒量は、触媒の全重量即ち金属プラス活性炭担体を基にして、そして元素状金属として計算して約0.01重量%から約5重量%の範囲にあることが好ましい。

【0017】これらの触媒の使用量は、精製すべき廃PET中に含まれる着色性不純物の種類や濃度、また触媒の活性炭等の担体の種類などにより異なるが、一般に廃PETに対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。この触媒の使用量が0.1重量%未満では、水素と接触させて廃PET中に含まれる原料モノマーを精製するのに要する時間が長くなり経済的といえず、一方、10重量%より多く使用しても著しい効果は期待できないので好ましくない。

【0018】本発明の方法は、上記水素添加反応を行った後、加水分解生成物の水溶液を最終温度が0℃~200℃の範囲内となるように冷却する。この冷却によってテレフタル酸が結晶化するので、これをろ過または遠心分離により単離する。この操作によって、精製テレフタ

ル酸が得られる。得られた精製テレフタル酸の結晶は、洗浄および乾燥する。一方、結晶単離後のろ液は、これを蒸留して精製エチレングリコールを回収する。

【0019】なお、本発明では、前記廃PETの加水分解生成物を水素添加反応するときに、固定床の触媒を用いた場合以外は、高温高圧下に触媒を分離する必要がある。このとき、ろ過、遠心分離、傾斜法などの方法から選択して任意の方法を採用すればよいが、加熱したカートリッジフィルターの使用が特に好適である。これは、上記ろ過を、加水分解装置の内部に直接取付けたカートリッジフィルターにより行うことができる。

【0020】回収されるテレフタル酸の純度は、テレフタル酸2gを2規定水酸化カリウム水溶液25mlに溶解した溶液を、2規定水酸化カリウム水溶液を対象液として、50mm厚みのガラスセル中で測定した340mμ波長光での吸光度の値を着色レベルとして判定する。一方、エチレングリコールの品質は、JISK-1527に示された色度標準液と比較して測定する。

【0021】

【作用】本発明の方法によれば、廃PETの加水分解生成物に水素を添加することにより、不飽和結合に基づく340mμに吸収をもつ化合物が飽和化合物に変えられるので、廃PET中に含有される微量の着色性不純物を効率的に除去できるようになる。また、廃PET中から着色性不純物を除去できるので、高純度の原料モノマーが回収できるようになる。また、用いられる装置が単純であり、簡単な方法で精製されたテレフタル酸とエチレングリコールとが回収できるようになる。したがって、廃PETから回収される原料モノマーがそのままポリエステルの重合に使用できるようになり、良好な色調をもつポリエステル繊維、フィルム、プラスチック等を製造できるようになる。この結果、廃PETの良好なりサイクルが可能となり、省資源化が達成でき環境保全に貢献できるようになる。

【0022】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。なお、ポリマーの色調は、東京電色(株)製TC-1500MC-88を使用して、ハンターカラースケールのb値を測定した。

【0023】実施例1

廃PET400g、水2000gおよび活性炭上にパラジウム1重量%を支持させたパラジウム/カーボン触媒4gを、内容積5リットルの耐圧反応器に仕込んだ後、系内気相部を完全に水素で置換する。さらに、水素をゲージ圧3kg/cm<sup>2</sup>になるまで供給し、280℃に昇温し、その温度で6時間保持した後、高温高圧下に触媒をろ過した。ろ液を室温まで冷却し析出した精製テレフタル酸332gをろ別した。この精製テレフタル酸の340mμにおける吸光度は、0.12であった。一方、上

記テレフタル酸ろ別後のろ液から水を減圧下に除去した後、蒸留することにより116gの精製エチレングリコールを得た。この精製エチレングリコールのハーゼン色は5以下であった。

【0024】上記の如くして得られた精製テレフタル酸とエチレングリコールを用いて、通常の方法でポリエステルを重合した。別に市販の高純度テレフタル酸とエチレングリコールを用いて、同様の方法でポリエステルの重合した。この結果、実施例の原料を用いて重合したポリエステルのb値は、1.1であり、市販品を用いて重合したポリエステルのb値は、1.1~1.3であった。このように、実施例で得られる精製テレフタル酸とエチレングリコールは、白度、純度等の品質において、市販の高純度テレフタル酸およびエチレングリコールと変わりなく、そのまま再使用できる高純度を有するものであった。

#### 【0025】実施例2

廃PET400gおよび水2000gを内容積5リットルの耐圧容器に仕込み雰囲気窒素ガスで置換したあと、280℃に昇温し、その温度で4時間保持した。その後活性炭上にパラジウム1重量%を支持させたパラジウム/カーボン触媒4gを耐圧容器に仕込み、280℃で約6kg/cm<sup>2</sup>の水素分圧を与えるために、そこへ水素を加え280℃で2時間保持した。その後、実施例1と同様に高温高圧下に触媒をろ別したあと精製テレフタル酸とエチレングリコールを回収した。得られた精製テレフタル酸の吸光度は、0.12、エチレングリコールのハーゼン色は5以下であった。上記の如くして得られた精製テレフタル酸とエチレングリコールを用いて、実施例1と同様にポリエステルの重合したところ、白度、純度等の品質において、市販の高純度テレフタル酸とエチレングリコールより得られたポリエステルと変わらなかった。

#### 【0026】比較例1

廃PET400gおよび水2000gを内容積5リットルの耐圧反応器に仕込み雰囲気窒素ガスで置換したあと、280℃に昇温し、その温度で6時間保持した。室温に冷却したあと析出したテレフタル酸330gをろ別した。このテレフタル酸の340mμにおける吸光度は2.0であった。また、ろ液から水を減圧下に除去した後、蒸留することにより118gのエチレングリコール\*

\*を得た。このエチレングリコールのハーゼン色は20であった。回収したテレフタル酸とエチレングリコールを用いて通常の方法で重合したところ、得られたポリエステルのb値は10であり、黄色く着色していた。

#### 【0027】比較例2

廃PET400g、水2000gおよび活性炭40gを内容積5リットルの耐圧反応器に仕込み雰囲気窒素ガスで置換したあと、280℃に昇温し、その温度で6時間保持した。室温に冷却したあと析出したテレフタル酸330gをろ別した。このテレフタル酸の340mμにおける吸光度は0.5であった。また、ろ液から水を減圧下に除去した後、蒸留することにより118gのエチレングリコールを得た。このエチレングリコールのハーゼン色は10であった。回収したテレフタル酸とエチレングリコールを用いて通常の方法で重合したところ、得られたポリエステルのb値は5であり、淡黄色に着色していた。

【0028】以上の実施例および比較例から明らかなように、実施例の方法によって回収される精製テレフタル酸の340mμにおける吸光度値およびエチレングリコールのハーゼン色値は、いずれも比較例のものに比べて非常に小さく、着色がほとんどみられない高純度のものであった。また、実施例の方法によって回収される精製テレフタル酸およびエチレングリコールをそのまま重合して得られるポリエステルは、市販の高純度テレフタル酸とエチレングリコールより得られるポリエステルと、白度、純度等の品質において何ら変わりのないものであった。

#### 【0029】

【効果】本発明方法によれば、廃PETの加水分解生成物に水素を添加するようにしたので、廃PET中に含有される微量の着色性不純物を効率的に除去できる。また、廃PET中から着色性不純物を除去できるので、高純度の原料モノマーが回収できる。したがって、廃PETから回収される原料モノマーがそのままポリエステルの重合に使用できるので、良好な色調をもつポリエステル繊維、フィルム、プラスチック等を製造できるようになる。この結果、廃PETの良好なリサイクルが可能となり、省資源化が達成でき環境保全に貢献できるようになる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 08 L 67/00

識別記号

庁内整理番号

8933-4 J

F I

技術表示箇所